

1/1 WPAT

**Title**

Removing traces of hydrocarbons, especially propane, from gas streams involves oxidation with molecular oxygen over catalyst containing ruthenium on an open-pore, oxide support

**Patent Data**

**Patent Family**

WO200207878 A1 20020131 DW2002-23 Ger 18p \* AP: 2001WO-DE02789 20010719  
DE10037165 A1 20020221 DW2002-23 Ger AP: 2000DE-1037165 20000720  
EP1301272 A1 20030416 DW2003-28 Ger FD: Based on WO200207878 A, Based on WO200207878 A AP: 2001EP-0957732 20010719, 2001WO-DE02789 20010719  
US20030161775 A1 20030828 DW2003-57 Eng AP: 2001WO-DE02789 20010719, 2003US-0333335 20030117  
CN1443093 A 20030917 DW2003-82 Chi AP: 2001CN-0812959 20010719  
JP2004504134 W 20040212 DW2004-13 B01D-053/86 Jpn 28p FD: Based on WO200207878 A AP: 2001WO-DE02789 20010719, 2002JP-0513606 20010719  
US7033558 B2 20060425 DW2006-28 Eng FD: Based on WO200207878 A AP: 2001WO-DE02789 20010719, 2003US-0333335 20030117  
CN1211158C C 20050720 DW2006-43 Chi AP: 2001CN-0812959 20010719  
EP1301272 B1 20061025 DW2006-70 Ger FD: Based on WO200207878 A, Based on WO200207878 A AP: 2001EP-0957732 20010719, 2001WO-DE02789 20010719  
DE50111320 G 20061207 DW2006-81 Ger FD: Based on EP1301272 A, Based on WO200207878 A AP: 2001DE-5011320 20010719, 2001EP-0957732 20010719, 2001WO-DE02789 20010719

**Priority n°** 2000DE-1037165 20000720

**Covered countries** 23

**Publications count** 10

**Abstract**

**Basic Abstract**

WO200207878 A NOVELTY: A method for removing traces of hydrocarbons from gas streams involves passing a gas stream containing 0.1-2000 ppm hydrocarbon in presence of molecular oxygen at 20-150 degreesC over a catalyst with a specific BET surface of 1-1500 m2/g, which contains 0.1-20 wt% ruthenium compound on the surface of an open-pore, oxide support material  
USE: For removing traces of hydrocarbons, especially propane, from gas streams (e.g. air) by oxidation to carbon dioxide.  
ADVANTAGE: Enables the conversion of traces of propane and other hydrocarbons in gas streams into carbon dioxide, using a catalyst which shows high activity at relatively low temperature (50-150 degreesC).

**Patentee, Inventor**

**Patent assignee**

(BAER/) BAERNS M  
(CLAU/) CLAUS P  
(GERL/) GERLACH O  
(IGNA/) IGNASZEWSKI P  
(ANGE) INST ANGEWANDTE CHEM BERLIN-ADLERSHOF EV  
(RODE/) RODEMERCK U  
(WOLF/) WOLF D

**Inventor(s)** BAERNS M; BUYEVSKAYA O, CLAUS P; GERLACH O; IGNASZEWSKI P, RODEMERCK U; WOLF D; IGNASZEWSKI UR.

**IPC**

B01D-053/86; ; B01J-023/46; B01D-053/94; B01J-023/60; B01J-023/62; B01J-023/63; B01J-023/644; B01J-023/652; B01J-023/656; B01J-023/66; B01J-023/68; B01J-027/057; B01J-023/54

**Accession Codes**

**Number** 2002-179882 [23]

**Sec. No.** C2002-055961

**Codes**

**Manual Codes** CPI E10-J02D E11-Q02 J01-E03F N02-E N02-F N03 N07-L02F

**Derwent Classes** E17 J01

**Updates Codes**

**Basic update code** 2002-23

**Equiv. update code** 2002-23; 2003-28; 2003-57; 2003-82; 2004-13; 2006-28; 2006-43; 2006-70; 2006-81

**Others...**

**API Access. Nbr** API P200209874

**ICAA**

B01J-023/46 [2006-01 A F I B - -]; B01J-023/46 [2006-01 A F I - - -]; B01D-053/86 [2006-01 A L I B - -]; B01D-053/86 [2006-01 A L I - - -]; B01D-053/86 [2006-01 A - I R - -]; B01D-053/94 [2006-01 A L I B - -]; B01D-053/94 [2006-01 A L I - - -]; B01D-053/94 [2006-01 A - I R - -]; B01J-023/46 [2006-01 A - I R - -]; B01J-023/60 [2006-01 A L I R - -]; B01J-023/62 [2006-01 A L I R - -]; B01J-023/63 [2006-01 A - I R - -]; B01J-023/644 [2006-01 A L I R - -]; B01J-023/652 [2006-01 A L I R - -]; B01J-023/656 [2006-01 A - I R - -]; B01J-023/66 [2006-01 A L I R - -]; B01J-023/68 [2006-01 A L I R - -]; B01J-027/057 [2006-01 A L I R - -]

**ICCA**

B01J-023/46 [2006 C F I B - -]; B01D-053/86 [2006 C L I B - -]; B01D-053/86 [2006 C - I R - -]; B01D-053/94 [2006 C L I B - -]; B01D-053/94 [2006 C - I R - -]; B01J-023/46 [2006 C L I B - -]; B01J-023/46 [2006 C - I R - -]; B01J-023/54 [2006 C - I R - -]; B01J-027/057 [2006 C L I R - -]

**EC**

B01D-053/86H; B01D-053/94H; B01J-023/46B; B01J-023/63; B01J-023/656B

**ICO**

L01D-257.702

**PCL**

423245300

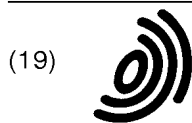
**Designated states**

WO200207878 National States: CN JP US Regional States: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR

EP1301272 Regional States: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

EP1301272 Regional States: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

UE4                      2006-05, 2006-07, 2006-10: 2006-12



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 301 272 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**25.10.2006 Patentblatt 2006/43**

(51) Int Cl.:  
**B01J 23/46** <sup>(2006.01)</sup> **B01D 53/86** <sup>(2006.01)</sup>  
**B01D 53/94** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **01957732.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/DE2001/002789**

(22) Anmeldetag: **19.07.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/007878 (31.01.2002 Gazette 2002/05)**

(54) **VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON KOHLENWASSERSTOFFSPUREN AUS GASSTRÖMEN**  
METHOD FOR ELIMINATING TRACES OF HYDROCARBONS FROM GAS STREAMS  
PROCEDE POUR ELIMINER DES TRACES D'HYDROCARBURES DE FLUX GAZEUX

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **20.07.2000 DE 10037165**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.04.2003 Patentblatt 2003/16**

(73) Patentinhaber: **Institut für Angewandte Chemie  
Berlin-Adlershof  
E.V.  
12489 Berlin (DE)**

(72) Erfinder:  
• **RODEMERCK, Uwe**  
D-12459 Berlin (DE)  
• **IGNASZEWSKI, Peter**  
D-12309 Berlin (DE)  
• **CLAUS, Peter**  
D-13057 Berlin (DE)  
• **GERLACH, Olga**  
67071 Ludwigshafen (DE)  
• **BAERNS, Manfred**  
14195 Berlin (DE)

• **WOLF, Dorit**  
60439 Frankfurt (DE)

(74) Vertreter: **Walter, Wolf-Jürgen**  
**Anwaltskanzlei**  
**Gulde Hengelhaupt Ziebig & Schneider**  
**Wallstrasse 58/59**  
**10179 Berlin (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 682 975 DE-A- 2 351 237**  
**US-A- 3 931 050 US-A- 4 350 613**

• **WEISWEILER, W.; KURETI, S.; KINDTNER, A.:**  
**"Lachgas-Zersetzung bei der durch Platinmetalle**  
**katalysierten Stickoxid-Reduktion aus**  
**sauerstoffhaltigen Pkw-Motorabgasen" [Online]**  
**XP002180781 Gefunden im Internet: &lt;URL:**  
**<http://bwplus.fzk.de/berichte/SBer/PEF3960>**  
**05SBer.pdf&gt; [gefunden am 2001-10-19] Seite**  
**34; Tabelle 5.3**

### Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem  
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die  
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 1 301 272 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein katalytisches Verfahren zur Entfernung von Spuren von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Propan, aus Gasströmen.

**[0002]** Es sind bereits Katalysatoren für die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen beschrieben worden, die üblicherweise die Platinmetalle Platin und Palladium, eventuell auch Rhodium, enthalten (J. Catal. 7 (1967) 23, Catal. Today 54 (1999) 31, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19 (1980) 293, J. Catal. 159 (1996) 361, J. prakt. Chem. 334 (1992) 465, US 5,915,951). Allen diesen bisher bekannten Katalysatoren ist gemeinsam, daß sie erst ab Temperaturen von etwa 250 °C aktiv sind. Katalysatoren, die bereits bei Raumtemperatur Kohlenwasserstoffe zu Kohlenoxiden umsetzen, sind nicht bekannt (Catal. Rev.-Sci. Eng. 29 (1987) 219). In einem japanischen Patent (JP 9113486) ist eine Methode beschrieben, bei der mittels Hochspannungsentladung gekoppelt mit einem Pt-Katalysator Kohlenwasserstoffe bei 100-150 °C umgesetzt werden können. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig.

**[0003]** Die EP-A-682975 betrifft u.a. einen Mischkatalysator aus Ag und Rh für die Entfernung von Stickoxiden, CO und Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von 150-650 °C. Die USA-4350237 betrifft die katalytische Abgasreinigung bei Temperaturen von 200 °C. Die DE-A-2351237 beschreibt Mischkatalysatoren aus u.a. Pt und Rh für die Abgasreinigung, wobei Arbeitstemperaturen von 500 °C offenbart werden. In der USA-3931450 sind Mischkatalysatoren aus Pt und Rh zur Stickoxidentfernung beschrieben, die bei 720 °C getestet wurden. Weisweiler et al. (<http://bwplus.fzk.de/berichte/Sber/PEF396005Sber.pdf>) beschreiben eine katalytische Lachgaszersetzung.

**[0004]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem Propan und andere in Gasströmen in geringer Menge enthaltene Kohlenwasserstoffe bereits bei niedrigen Temperaturen zu Kohlenoxiden, vorzugsweise zu Kohlendioxid umgewandelt werden.

**[0005]** Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Entfernung von Kohlenwasserstoffspuren aus Gasströmen dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gasstrom, der Spuren von Kohlenwasserstoffen im Bereich von 0,1 bis 2000 ppm enthält, unter Zusatz von molekularem Sauerstoff bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 150 °C über einen Katalysator mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 1 bis 1500 m<sup>2</sup>/g leitet, der aus einem offenporigen, oxidischen Grundkörper mit Ruthenium auf dessen Oberfläche in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, und gegebenenfalls zusätzlich zu Ruthenium Bismut, Blei, Molybdän, Mangan, Tellur, Chrom oder Kombinationen davon besteht.

**[0006]** Das Trägermaterial ist vorteilhaft aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Titandioxid, Titandioxid-Silikat, Aluminiumoxid, Alumosilikaten, Manganoxiden, Magnesiumoxid, saurem Zirkondioxid und Gemischen davon, und es ist besonders bevorzugt TiO<sub>2</sub>, das zu 20-100 Gew-% aus der Modifikation Anatas besteht.

**[0007]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Trägermaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**[0008]** Der Rutheniumanteil liegt vorteilhaft im Bereich von 0,5 bis 10 Gew-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew-%, und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3 Gew-%.

**[0009]** Der Katalysator kann zusätzlich zu Ruthenium Elemente auf der Katalysatoroberfläche tragen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Bismut, Tellur, Blei, Molybdän, Mangan, Germanium, Chrom, Zink, Lanthan, Seltenerdmetalle und

Kombinationen davon. Es wurde gefunden, daß durch derartige Zusätze verbesserte Aktivitäten bei der Entfernung von geringen Mengen an Kohlenwasserstoffen aus Gasströmen erreicht werden konnten.

**[0010]** Besonders bevorzugte zusätzliche Elemente zu Ruthenium auf der Katalysatoroberfläche sind Bismut, Blei, Molybdän, Mangan, Tellur, Chrom allein oder in Kombinationen miteinander.

**[0011]** Die Herstellung des Katalysators erfolgt durch Auftragen von Rutheniumlösungen auf die Katalysatoroberfläche, Trocknen des Katalysatorvorläufers bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120 °C, Calcinieren des Katalysatorvorläufers in Anwesenheit von Sauerstoff bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 600 °C, und Reduzieren des Katalysators in einer Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen von 200 bis 400 °C oder Calcinieren und Reduzieren bei den genannten Bedingungen.

**[0012]** Dabei wird als Rutheniumlösung vorzugsweise Ruthenium(III)acetylacetonat oder wäßriges Ruthenium(III)chlorid eingesetzt.

**[0013]** Vor dem Trocknen können gleichzeitig mit der Rutheniumlösung oder nacheinander Lösungen von Metallverbindungen aufgetragen werden, wobei die Metalle aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Platin, Palladium, Gold, Bismut, Tellur, Blei, Molybdän, Mangan, Rhodium, Rhenium, Germanium, Chrom, Zink, Lanthan, Seltenerdmetalle und Kombinationen davon.

**[0014]** In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist ein bevorzugter Kohlenwasserstoffanteil 10 bis 2000 ppm, und ein bevorzugter Kohlenwasserstoff ist beispielsweise Propan.

Vorteilhaft kann das Propan im Gasstrom in einer Konzentration von 0,1 bis 1000 ppm enthalten sein, insbesondere 10-1000 ppm. Die Temperatur, mit der der propanhaltige Gasstrom mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird, liegt dabei insbesondere im Bereich von 50 bis 150 °C.

Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus Luft oder enthält Luft als Lieferant von molekularem Sauerstoff. Der Sauerstoff-

anteil sollte zumindest so groß sein, daß eine Umsetzung der Kohlenwasserstoffe gewährleistet ist. Bevorzugt ist die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid.

**[0015]** Weiterhin bevorzugt enthält der Gasstrom keine Stickoxide.

**[0016]** Die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zu Kohlenoxiden wird somit erfindungsgemäß erreicht, indem geeignete Trägermaterialien, wie z.B.  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Ruthenium als Aktivkomponente beladen, mit einem oder mehreren Elementen dotiert und anschließend bei erhöhter Temperatur kalziniert und/oder reduziert werden. Durch diese Maßnahmen werden Katalysatoren bereitgestellt, die Kohlenwasserstoffe, insbesondere Propan, bereits bei Temperaturen von 20 bis 150 °C oxidieren. Beispielsweise wird Propan (0,1 Vol% in Luft) an einem 3 Masse % (Ma%) Ruthenium auf Titandioxid enthaltenen Katalysator bei 50 °C zu 12%, bei 100 °C zu 30% und bei 150 °C zu 81 % zu Kohlenoxiden umgesetzt, während die entsprechenden [F&W1]Umsatzgrade an auf dieselbe Art und Weise hergestellten Katalysatoren, die andere Platinmetalle enthalten, viel geringer sind (Pt: 3, 8 und 21%; Pd: 1, 3 und 14%).

**[0017]** Die Katalysatoren zeigen eine hohe Aktivität bereits bei niedrigen Temperaturen (50-150 °C).

**[0018]** Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert. Die Oberflächennmessungen erfolgten nach dem BET-Verfahren (Z.Anal.Chem. 238, 187 (1968)).

### Beispiel 1 - 26

**[0019]** Die Herstellung der Katalysatorvorläufer erfolgte in zwei Schritten, wobei einzelne Schritte bzw. Ausgangsverbindungen entfallen, falls die entsprechenden Verbindungen nicht Bestandteil des Katalysators sind. Das poröse Trägermaterial  $\text{TiO}_2$  (Degussa Aerolyst 7710, 0,25-0,5 mm, BET 49  $\text{m}^2/\text{g}$ , Porenvolumen 0,88 ml/g) wurde zunächst mit einer Mischung von wässrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ , und  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  getränkt und bei 110 °C getrocknet. In einer zweiten Stufe wurden die erhaltenen Materialien mit einer Mischung von wässrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{RhCl}_3$  und  $\text{RuCl}_3$  getränkt und wiederum bei 110 °C getrocknet. Die auf diese Weise hergestellten Katalysatorvorläufer wurden für 2 Stunden im Luftstrom (33 ml/min für jeweils 200 mg Katalysator) bei 400 °C kalziniert und anschließend für 2 Stunden im Wasserstoffstrom (33 ml/min für jeweils 200 mg Katalysator) bei 250 °C reduziert. Die katalytische Testung erfolgte mit je 200 mg Katalysator und einem Gasgemisch aus 0,1 Vol% Propan und 20 Vol%  $\text{O}_2$  in Helium bei einem Volumenstrom von 6 ml/min. In Tabelle 1 sind die Katalysatorzusammensetzungen und die Propanumsätze bei verschiedenen Reaktortemperaturen angegeben.

Tabelle 1a: Katalysatorzusammensetzung für die Beispiele 1-26, Trägermaterial:  $\text{TiO}_2$  (Degussa Aerolyst)

Beispiel Nr.	Aktivkomponenten / Masse%					
	Ru	Pt	Pd	Rh	Au	Mn
1	1,72	0	0	0	0	1,28
2	2,35	0,65	0	0	0	0
3	1,00	0	0	1,10	0,91	0
4	1,40	0	0	1,60	0	0
5	2,41	0	0,59	0	0	0
6	1,93	1,07	0	0	0	0
7	1,66	0	0	0	1,34	0
8	1,17	0,20	0	1,15	0,47	0
9	1,33	0,24	0	0,76	0	0,67
10	3,00	0	0	0	0	0
11	1,17	0,20	0	1,15	0,47	0
12	2,35	0,65	0	0	0	0
13	2,01	0	0,99	0	0	0
14	1,92	1,07	0	0	0	0
15	0,61	0,21	0	1,19	0,99	0
16	1,39	0,24	0	1,36	0	0
17	1,52	0	1,49	0	0	0
18	1,43	0	0	1,57	0	0
19	1,91	0	0	1,09	0	0
20	1,00	0	0	1,10	0,91	0
21	1,01	0,18	0	0,99	0,82	0
22	0,98	0,89	1,07	0,06	0	0

# EP 1 301 272 B1

(fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Aktivkomponenten / Masse%					
	Ru	Pt	Pd	Rh	Au	Mn
23	0,58	0	0,79	0,68	0,95	0
24	1,44	0	0	0,83	0	0,73
25	1,17	0	0,99	0	0	0,84
26	0,75	0	0	0,43	1,44	0,38

Tabelle 1b: Aktivität der Katalysatoren nach Beispiel 1-26 bei der Propanoxidation (200 mg Katalysator, Volumenstrom 6ml/mm, 0,1% Propan, 20% O<sub>2</sub> in He)

Beispiel Nr.	Propanumsatz / %			
	50 °C	100 °C	150 °C	
1	11	37	84	
2	7	34	84	
3	12	33	68	
4	12	33	68	
5	4	32	81	
6	9	32	83	
7	10	31	80	
8	16	30	70	
9	9	30	60	
10	12	30	75	
11	4	30	67	
12	15	29	78	
13	1	29	62	
14	2	29	70	
15	12	29	67	
16	13	28	59	
17	9	28	58	
18	2	25	72	
19	1	24	60	
20	5	24	65	
21	1	24	56	
22	2	22	58	
23	3	22	66	
24	4	21	55	
25	5	21	61	
26	1	20	58	

## Beispiel 27 - 29

**[0020]** Katalysatoren, die jeweils 3 Masse% Ru aufverschiedenen Trägermaterialien enthalten, wurden analog zum Beispiel 1 durch ein Tränkverfahren hergestellt und für die Propanoxidation getestet. Die Trägermaterialien TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergaben Katalysatoren, die bereits bei tiefen Temperaturen aktiv waren.

## EP 1 301 272 B1

Tabelle 2: Einfluß des Trägermaterials auf die Aktivität bei der Propanoxidation (jeweils 3 Gew-% Ru/Träger; 200 mg Katalysator, 6ml/min, 0,1% Propan, 20% O<sub>2</sub> in He)

5	Beispiel Nr.	Träger	Propanumsatz / %		
	50 °C		100 °C	150 °C	
10	27	TiO <sub>2</sub> (Degussa Aerolyst)	12	30	81
	28	TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)	5	27	59
	29	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kalichemie Aluperl)	9	19	28

### Beispiel 30 - 49

15  
[0021] Katalysatoren, die 3 Gew-% Ru auf TiO<sub>2</sub> (Degussa Aerolyst) enthielten wurden durch ein Tränkverfahren, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt. Nach dem Trocknen wurden sie durch Tränken mit wässrigen Metallsalzlösungen mit je einem Zweitmetall von je 0,3 Gew-% dotiert, wiederum getrocknet, kalziniert und reduziert. Bei der Propanoxidation zeigten die mit Pt, Pd, Rh, Au, Mn, Re, Bi, Te, Mo, Pb oder Seltenerdmetallen dotierten Katalysatoren gegenüber den undotierten Ru-Katalysatoren eine erhöhte Aktivität bei niedrigen Reaktionstemperaturen.

Tabelle 3: Katalysatorzusammensetzung und Aktivität von dotierten Ru/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei der Propanoxidation (200 mg Katalysator, 6ml/min, 0,1% Propan, 20% O<sub>2</sub> in He)

Beispiel Nr.		Propanumsatz / %	
25		Aktivkomponenten	100 °C
30	30	3 Gew-% Ru	30
	31	3,3 Gew-% Ru	32
	32	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Pt	35
	33	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Pd	37
	34	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Rh	36
	35	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Au	36
35	36	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Mn	41
	37	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Re	39
	38	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% La	33
	39	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Ce	34
	40	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Nd	36
40	41	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Sm	33
	42	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Gd	34
	43	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Bi	54
	44	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Te	42
	45	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Mo	40
45	46	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Pb	42
	47	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Ge	30
	48	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Cr	43
	49	3 Gew-% Ru 0,3Gew-% Zn	31

### Beispiel 50 - 57

50  
[0022] Katalysatoren, die 3 Gew-% Ru auf TiO<sub>2</sub> (Degussa Aerolyst) enthielten wurden durch ein Tränkverfahren, wie in den Beispielen 30-49 beschrieben, mit unterschiedlichen Mengen Mn versehen. Die Mn-haltigen Katalysatoren waren deutlich aktiver bei der Propanoxidation als die reinen Ru-Katalysatoren, wobei eine maximale Aktivität bei Mn-Gehalten ab 0,3 Gew-% erreicht wurde.

Tabelle 4: Katalysatorzusammensetzung und Aktivität bei der Propanoxidation (200 mg Katalysator, 6ml/min, 0, 1 % Propan, 20% O<sub>2</sub> in He)

5	Beispiel Nr.	Aktivkomponenten	Propanumsatz / %		
			50 °C	100 °C	150 °C
	50	3 Gew-% Ru	14	28	69
	51	3 Gew-% Ru	13	26	61
	52	3 Gew-% Ru 0,01 Gew-% Mn	17	27	71
10	53	3 Gew-% Ru 0,1 Gew-% Mn	17	33	78
	54	3 Gew-% Ru 0,3 Gew-% Mn	17	46	95
15	55	3 Gew-% Ru 0,7 Gew-% Mn	19	41	87
	56	3 Gew-% Ru 1 Gew-% Mn	17	43	94
20	57	3 Gew-% Ru 1,5 Gew-% Mn	18	45	86

**Beispiel 58**

25 **[0023]** 2,39 g Ruthenium(III)acetylacetonat wurden in 650 ml Toluol gelöst und unter Rühren zu 60 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa Aluminiumoxid C) gegeben. Nachdem die Mischung 1 h bei 20 °C gerührt worden war, wurde bei Raumtemperatur mehrere Tage stehen gelassen, bis das Lösungsmittel verdampft war. 200 mg des Katalysators wurden 2 h in Luft bei 400 °C kalzinert und anschließend 2h bei 250 °C im Wasserstoffstrom reduziert. Beim anschließenden Test wurden bei 50 °C 44%, bei 100 °C 52% und bei 150 °C 80% des Propans zu C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O umgesetzt. Ein Langzeittest bei 22 °C zeigte, daß der Katalysator 8 h ohne Aktivitätsverlust arbeitete (Tabelle 5).

Tabelle 5: Langzeitversuch an 1 Gew-% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Beispiel 58 bei 22 °C, Aktivität bei der Propanoxidation (200 mg Katalysator, 6ml/min, 0,1% Propan, 20% O<sub>2</sub> in He)

35	Zeit/h	X/%
	0,5	38
	1,0	41
	1,5	43
	2,0	42
40	2,5	42
	3,0	43
	3,5	43
	4,0	42
45	4,5	42
	5,0	41
	5,5	42
	6,0	42
	6,5	42
50	7,0	41
	7,5	42

**Patentansprüche**

- 55 1. Verfahren zur Entfernung von Kohlenwasserstoffspuren aus Gasströmen, wobei man einen Gasstrom, der Spuren von Kohlenwasserstoffen im Bereich von 0,1 bis 2.000 ppm enthält, in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff



bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 150 °C über einen Katalysator mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 1 bis 1.500 m<sup>2</sup>/g leitet, **dadurch gekennzeichnet dass** der Katalysator aus einem offenporigen, oxidischen Grundkörper mit Ruthenium auf dessen Oberfläche in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, und gegebenenfalls zusätzlich zu Ruthenium Bismut, Blei, Molybdän, Mangan, Tellur, Chrom oder Kombinationen davon besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Katalysatorträgermaterial aus der Gruppe ausgewählt wird, bestehend aus Titandioxid, Titan-Silikat, Aluminiumoxid, Aluminosilicaten, Manganoxiden, Magnesiumoxid, saurem Zirkondioxid und Gemischen davon.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Katalysator eingesetzt wird, bei dem das Trägermaterial TiO<sub>2</sub> ist, das zu 20-100 Gew.% aus der Modifikation Anatas besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Katalysator eingesetzt wird, bei dem das Trägermaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Katalysator eingesetzt wird, bei dem der Rutheniumanteil im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.% liegt, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.%.

## Claims

1. A method for removing traces of hydrocarbons from gas flows, wherein a gas flow containing traces of hydrocarbons in the range of 0.1 to 2,000 ppm is made to pass over a catalyst having a specific BET surface of 1 to 1,500 m<sup>2</sup>/g in the presence of molecular oxygen and at a temperature in the range of 20 to 150 °C, **characterized in that** said catalyst consists of an open-pore, oxidic base body with a share of ruthenium on its surface from 0.1 to 20 % by weight based on the total weight of the catalyst, and optionally, in addition to the ruthenium of bismuth, lead, molybdenum, manganese, tellurium, chromium or combinations thereof.
2. A method according to Claim 1, **characterized in that** the carrier material of the catalyst is selected from the group consisting of titanium dioxide, titanium silicalite, aluminium oxide, aluminosilicates, manganese oxides, magnesium oxide, acid zirconium dioxide and mixtures thereof.
3. A method according to Claim 2, **characterized in that** a catalyst is used having TiO<sub>2</sub> as the carrier material consisting of the modification Anatas in the amount of 20-100 % by weight.
4. A method according to Claim 2, **characterized in that** a catalyst is used having Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the carrier material.
5. A method according to Claim 1, **characterized in that** a catalyst is used having a ruthenium content in the range of 0.5 to 5 % by weight, particularly of 0.5 to 3 % by weight.

## Revendications

1. Procédé pour éliminer des traces d'hydrocarbures de flux gazeux, où l'on fait passer un flux gazeux, qui contient des traces d'hydrocarbures dans l'intervalle allant de 0,1 à 2000 ppm, en présence d'oxygène moléculaire à une température située dans l'intervalle allant de 20 à 150 °C, sur un catalyseur avec une surface spécifique BET de 1 à 1500 m<sup>2</sup>/g, **caractérisé en ce que** le catalyseur consiste en un corps de base à pores ouverts, oxyde, avec du ruthénium sur sa surface en une quantité de 0,1 à 20 % en poids, sur base du poids total du catalyseur et le cas échéant, en plus du ruthénium, du bismuth, du plomb, du molybdène, du manganèse, du tellure, du chrome ou leurs combinaisons.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau support du catalyseur est choisi parmi le groupe consistant en le dioxyde de titane, le silicalite de titane, l'oxyde d'aluminium, des aluminosilicates, des oxydes de manganèse, l'oxyde de magnésium, le dioxyde de zirconium acide et leurs mélanges.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre un catalyseur, pour lequel le matériau support est le TiO<sub>2</sub>, qui consiste en 20-100 % en poids de la modification anatase.

## EP 1 301 272 B1

4. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre un catalyseur, pour lequel le matériau support est le  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre un catalyseur pour lequel la quantité de ruthénium se situe dans l'intervalle allant de 0,5 à 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 3 % en poids.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55